

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3834734 A1

⑯ Aktenzeichen: P 38 34 734.2  
⑯ Anmeldetag: 12. 10. 88  
⑯ Offenlegungstag: 19. 4. 90

⑯ Int. Cl. 5:  
**C08F 4/40**  
C 08 F 2/16  
C 08 F 2/10  
// C08F 4/20,4/26

⑯ DE 3834734 A1

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Heider, Lothar, Dr.; Storck, Gerhard, Dr., 6700  
Ludwigshafen, DE; Weintz, Hans-Joachim, Dr., 6714  
Weisenheim, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus olefinisch ungesättigten Monomeren

Herstellung von Polymerisaten aus olefinisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium mit Hilfe eines in diesem Medium löslichen radikalbildenden Initiatorsystems aus einem Oxidationsmittel, einem Reduktionsmittel und einem Eisensalz, indem man zusätzlich zu diesem eisenhaltigen Redoxinitiatorsystem ein entsprechendes Redoxinitiatorsystem verwendet, welches ein Vanadinsalz enthält sowie Absenkung des Gehaltes an olefinisch ungesättigten Restmonomeren in wäßrigen Polymermischungen oder -lösungen nach diesem Verfahren.

⑯ DE 3834734 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus olefinisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium mit Hilfe eines in diesem Medium löslichen radikalbildenden Initiatorsystems aus einem Oxidationsmittel, einem Reduktionsmittel und einem Eisensalz.

5 Polymerisationen olefinisch ungesättigter Monomeren in wäßrigem Medium mit Hilfe von radikalbildenden Initiatoren sind vielfach beschrieben. Aus der deutschen Patentschrift DE-A 8 48 258 ist bekannt, daß bei Anwendung peroxidischer Initiatoren, die im allgemeinen durch thermischen Zerfall Radikale bilden, die Polymerisation durch Zusatz von Reduktionsmitteln erleichtert werden kann. Die Anwendung derartiger Initiatorsysteme mit erhöhter Wirksamkeit bietet den Vorteil, daß man bei vorgegebener Reaktionstemperatur die 10 Polymerisationsgeschwindigkeit erhöhen oder mit derselben Polymerisationsgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen arbeiten kann. Letzteres führt im allgemeinen zu einheitlicheren Polymerisaten, was aus anwendungstechnischen Gründen meist angestrebt wird.

15 Aus der oben genannten Patentschrift ist außerdem bekannt, daß bei Polymerisationen olefinisch ungesättigter Monomeren mit Hilfe solcher aus einem Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel bestehenden Redoxinitiatorssysteme das Initiatorsystem durch Zugabe geringer Mengen einer im Reaktionsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, aktiviert und damit die Polymerisation zusätzlich erleichtert werden kann.

20 Für Polymerisationen olefinisch ungesättigter Monomeren in wäßrigen Polymerisationsmedien sind aus der GB-A 6 07 735 für den pH-Bereich von 1 bis 13 verschiedene Peroxid und Reduktionsmittel enthaltende Redoxinitiatorssysteme bekannt, die als die Polymerisation zusätzlich erleichternde Metallverbindungen Eisen- oder Vanadinsalze enthalten.

25 Wie bei jeder technischen Polymerisation verbleiben jedoch die Bestandteile dieser Initiatorssysteme in freier Form, unverändert oder chemisch abgewandelt, oder chemisch gebunden im Polymerisat oder dessen Lösung oder Dispersion. Obwohl es sich im allgemeinen nur um geringe Mengen handelt, ist dieser Sachverhalt besonders im Hinblick auf die Metallsalze meist unerwünscht, sei es, daß dadurch die Eigenschaften der Polymerisate beeinträchtigt werden oder die Polymerisate den Reinheitsanforderungen nicht genügen.

30 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Polymerisaten aus olefinisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium mit Hilfe von in diesem Medium löslichen, metallisch aktivierte radikalbildenden Redoxinitiatorssystemen, die noch wirksamer sind als die durch ein Eisen- oder Vanadinsalz aktivierte Redoxinitiatorssysteme, als Aufgabe zugrunde, so daß bereits bei Anwendung geringerer Mengen des Initiatorsystems die gewünschte Wirkung erzielt werden kann.

35 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus olefinisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium mit Hilfe eines in diesem Medium löslichen radikalbildenden Redoxinitiatorssystems aus einem Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel sowie einem Eisensalz gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zusätzlich zu diesem eisenhaltigen Redoxinitiatorssystem ein entsprechendes Redoxinitiatorssystem verwendet, welches ein Vanadinsalz enthält.

40 Wird ein ein Eisen- oder ein Vanadinsalz enthaltendes Redoxinitiatorssystem allein eingesetzt, beruht die Wirkung der Metallverbindungen wohl darauf, daß die metallische Komponente unter Radikalbildung regelmäßig wiederkehrend durch das Oxidationsmittel in eine höhere ( $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ ,  $\text{V(II bis IV)} \rightarrow \text{V(V)}$ ) und durch das Reduktionsmittel wieder in eine niedrigere Wertigkeitsstufe überführt wird, wobei im eisenhaltigen Initiatorssystem im allgemeinen die Oxidation und im vanadinhaltigen Initiatorssystem im allgemeinen die Reduktion der langsamste Schritt ist.

45 Bei einer gemeinsamen Anwendung eines ein Eisensalz enthaltenden Redoxinitiatorssystems und eines ein Vanadinsalz enthaltenden Redoxinitiatorssystems werden vermutlich die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Einzelssysteme durch eine schnelle Redoxreaktion zwischen  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{V(V)}$  umlaufen. Auf jeden Fall entsteht ein Gesamtredoxinitiatorssystem von erhöhter Wirksamkeit, dessen bei gegebener Temperatur pro Zeiteinheit gebildete Anzahl an Radikalen, unter sonst gleichen Voraussetzungen, größer ist als die Summe der von den beiden Einzelredoxinitiatorssystemen im Fall ihrer getrennten Anwendung pro Zeiteinheit gebildeten 50 Anzahl an Radikalen.

55 Für das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere solche ein Eisen- oder ein Vanadinsalz enthaltende Redoxinitiatorssysteme geeignet, die unter den jeweiligen Polymerisationsbedingungen bereits bei alleiniger Anwendung eine gute Wirksamkeit besitzen. Sie können für zahlreiche Polymerisationen der Fachliteratur (z.B. GB-A 6 07 735 oder Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, E. Müller (Hrsg.), Georg-Thieme-Verlag Stuttgart, 4. Auflage (1961), S. 281ff) entnommen werden. Für die radikalische Homopolymerisation von Vinylacetat in wäßriger Lösung bei pH 1 bis 5 ist beispielsweise ein Gesamtredoxinitiatorssystem aus Ammoniumpersulfat, Ascorbinsäure und Eisen(II)sulfat einerseits sowie Wasserstoffperoxid, dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Vandy(IV)sulfat-Pentahydrat ( $\text{VOSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ ) andererseits besonders geeignet.

60 Wesentliche Voraussetzung für eine hohe Wirksamkeit der für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren eingesetzten Gesamtredoxinitiatorssysteme ist jedoch nur, daß diese ein Reduktionsmittel, welches unter den Polymerisationsbedingungen  $\text{Fe(III)}$  mit hoher Geschwindigkeit in  $\text{Fe(II)}$  überführt, sowie ein Oxidationsmittel, welches unter den Polymerisationsbedingungen die niederen Wertigkeitsstufen des Vanadins mit hoher Geschwindigkeit in  $\text{V(V)}$  überführt, enthalten, und mindestens einer dieser beiden Teilschritte unter Radikalbildung erfolgt. Ob diese Voraussetzungen erfüllt werden, kann ohne Schwierigkeiten ermittelt werden, in dem man einerseits versucht unter den Polymerisationsbedingungen  $\text{Fe(III)}$  zu  $\text{Fe(II)}$  zu reduzieren und  $\text{V(II bis IV)}$  zu  $\text{V(V)}$  zu oxidieren und andererseits die Polymerisation nur über den entsprechenden Teilschritt auszulösen.

65 Während die Reduktion des  $\text{Fe(III)}$  im allgemeinen nicht unter Radikalbildung durchführbar ist, haben sich zur

Oxidation des V(II bis IV) unter Radikalbildung folgende Oxidationsmittel als besonders wirksam erwiesen: Peroxyverbindungen wie Acylperoxide, z.B. Benzoylperoxid, sowie Hydroperoxide wie Wasserstoffperoxid und besonders bevorzugt tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid. Ferner sind zur Oxidation der niedrigen Wertigkeitsstufen des Vanadins unter Radikalbildung Sauerstoff abgebende Mittel ohne Peroxidstruktur wie Alkalimetallchlorate und -perchlorate, Übergangsmetallocidverbindungen wie Kaliumpermanganat, Mangan-dioxid und Bleidioxid, aber auch Bleitetraacetat und Jodbenzol geeignet.

Besonders wirksame Mittel zur Reduktion des Fe(III) sind Sulfinsäuren, z.B. Alkylsulfinsäuren wie iso-Propylsulfinsäure, Arylsulfinsäuren wie Phenylsulfinsäure oder Hydroxylalkylsulfinsäuren wie Hydroxymethansulfinsäure sowie die Alkalimetallsalze dieser Säuren, reduzierende Zucker wie Lactose und Fructose sowie Derivate derselben wie Ascorbinsäure.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die genannten Oxidationsmittel im allgemeinen auch als Oxidationsmittel für Fe(II) und die genannten Reduktionsmittel häufig auch als Reduktionsmittel für V(V) wirksam sind, wobei die Reduktion des V(V) im Unterschied zur Reduktion des Fe(III) im allgemeinen unter Radikalbildung erfolgt.

Besonders vorteilhaft ist im allgemeinen die Verwendung von Gesamtredoxinitiatoren-systemen, die neben einem Eisensalz und einem Vanadinsalz nur jeweils eines der genannten Oxidationsmittel und Reduktionsmittel enthalten.

Als Oxidationsmittel für Fe(II) können zusätzlich Peroxidischwefelsäure und deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, während als Reduktionsmittel für V(V) zusätzlich Alkanole wie Ethanol, Ketone wie Aceton oder Cyclohexanon, Aldehyde wie Acetaldehyd, Carbonsäuren wie Essigsäure, Hydroxycarbonsäuren wie Hydroxyessigsäure und Citronensäure, Ketocarbonsäuren wie Brenztraubensäure sowie bevorzugt Polyhydroxycarbonsäuren wie Weinsäure, aliphatische Dialdehyde wie Glyoxal, Amine wie Diethylamin oder Anilin sowie Mercaptane wie tert.-Dodecylmercaptan geeignet sind. Im allgemeinen sind die genannten Oxidations- und Reduktionsmittel sowohl in saurem als auch in neutralem und alkalischem Medium wirksam.

Als Vanadin- und Eisensalze können alle diejenigen verwendet werden, die im wäßrigen Reaktionsmedium in ausreichender Weise löslich sind. Mit Vorteil werden Eisen(II)sulfat, Eisen(II)chlorid, Eisen(II)nitrat, Eisen(II)acetat sowie die entsprechenden Eisen(III)salze, Ammonium- oder Alkalimetallvanadate (V(V)), Vanadium(III)chlorid, Vanadyl(V)trichlorid und insbesondere Vanadyl(IV)sulfat-Pentahydrat ( $VOSO_4 \cdot 5 H_2O$ ) eingesetzt. Allgemein ist darauf zu achten, daß die metallischen Komponenten durch bei der Polymerisation zugesetzte Hilfsmittel wie Basen, Säuren, Puffersubstanzen, Salze usw. nicht ausgefällt werden. Man setzt in solchen Fällen Komplexbildner zu, die die Metalle unter den Reaktionsbedingungen in Lösung halten. Beispiele für geeignete Komplexbildner sind die Alkalimetallsalze der Weinsäure, Citronensäure, Pyrophosphorsäure und Ethylendiamintetraessigsäure. Vorteilhaft werden Komplexbildner verwendet, die auch als Reduktionsmittel geeignet sind, z.B. Weinsäure.

Das Mengenverhältnis von Oxidationsmitteln zu Reduktionsmitteln ist für die beiden das Gesamtredoxinitiator-system bildenden Einzelredoxinitiator-systeme, von denen das eine ein im Reaktionsmedium lösliches Eisensalz und das andere ein im Reaktionsmedium lösliches Vanadinsalz enthält, in weiten Grenzen variabel. Man kann jeweils sowohl die Oxidationsmittel als auch die Reduktionsmittel im Überschuß verwenden. Bevorzugt werden sie in äquivalenten Mengen eingesetzt. Hingegen ist es zweckmäßig, von der Metallverbindung nicht mehr zuzusetzen, als zum Erreichen der optimalen Wirkung notwendig ist. Dies ist meist bei einer Menge, die 0,01 bis 1 Gew.% des Oxidationsmittels oder Reduktionsmittels beträgt, der Fall. Das Atomverhältnis von Eisen zu Vanadin ist ebenfalls in weiten Grenzen variabel. Eine erkennbare synergistische Wirkung wird jedoch im allgemeinen nur bei einem Atomverhältnis Fe:V von 1000 : 1 bis 1 : 1000 beobachtet. Normalerweise werden beide Metalle in einem Verhältnis von 100 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 10, eingesetzt, wobei ein Verhältnis von 1 : 1 besonders bevorzugt wird.

Die vorzugsweise angewandten Mengen an Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln betragen im allgemeinen 0,1 bis 1 Gew.% der Menge der zu polymerisierenden Monomeren. Die Zugabe der verschiedenen Bestandteile des Gesamtredoxinitiator-systems erfolgt zweckmäßigerweise voneinander getrennt und kann je nach Bedarf bei Beginn der Polymerisation, oder während ihres Verlaufes vorgenommen werden. Die Zugabe erfolgt vorteilhaft in Form wäßriger Lösungen.

Die synergistische Wirkungsweise zwischen einem Eisensalz enthaltenden Redoxinitiator-system und einem Vanadinsalz enthaltenden Redoxinitiator-system tritt sowohl in saurem als auch in neutralem und alkalischem Medium auf. Bevorzugt ist der pH-Bereich von 1 bis 12, besonders bevorzugt der Bereich von pH 2 bis pH 7. Häufig wird der pH-Wert des Polymerisationsmediums durch die Zusammensetzung der Monomerenmischung oder durch die zugesetzten Reduktionsmittel bestimmt. Er kann aber auch durch Zugabe geringer Mengen an organischen oder anorganischen Säuren wie Essigsäure, Ascorbinsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure sowie Basen wie Ammoniak, organische Amine oder Alkalimetallhydroxide, gegebenenfalls durch Puffersysteme unterstützt, in den gewünschten Bereich verschoben werden.

Neben Wasser kann das Polymerisationsmedium in Mengen bis zu 95 Gew.% mit Wasser mischbare Flüssigkeiten, die gleichzeitig Reduktionsmittel sein können, z.B. niedere Alkohole, wie Methanol oder Ethanol enthalten.

Von untergeordnetem Einfluß ist die Polymerisationstemperatur. Sie wird im wesentlichen durch den Gefrier- und Siedepunkt des Reaktionsmediums begrenzt und liegt im allgemeinen zwischen 0 und 100°C.

Wie bei radikalischen Polymerisationen üblich, wird unter Ausschluß von Luftsauerstoff gearbeitet. Als ungesättigte Verbindungen, deren radikalische Polymerisation nach dem beanspruchten Verfahren angeregt werden kann, sind besonders geeignet: C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkene, bevorzugt Ethylen und Isobuten, 4 bis 9 C-Atome enthaltende konjugierte Diene, bevorzugt Butadien, 3 bis 5 C-Atome enthaltende  $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren sowie deren Ester eines C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkanols, bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Methyl-, Ethyl-, n- und tert.-Butyl- und Ethylhexylacrylat bzw. -methacrylat, 4 bis 5 C-Atome enthalten-

de monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sowie deren Halb- und Vollester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolen, bevorzugt Fumarsäure, Maleinsäure und Itaconsäure, Vinylester einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkansäure, bevorzugt Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylaromaten wie Styrol oder Divinylbenzol sowie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylnitril. Die erfindungsgemäße Arbeitsweise ist auch auf Mischpolymerisationen sowie in Anwesenheit von Reglern, z.B. Mercaptanen wie Dodecylmercaptan, anwendbar.

5 Besonders vorteilhaft ist die neue Arbeitsweise zur Durchführung radikalischer Emulsionspolymerisationen in wäßrigem Medium in allgemein bekannter Weise geeignet. Die Auswahl der Emulgiermittel richtet sich danach, ob man in alkalischer, neutralem oder saurem Medium arbeitet. Für das alkalische Medium seien insbesondere die Natriumsalze von Alkylsulfaten wie Natrium-n-dodecylsulfat oder Natrium-n-dodecylbenzolsulfonat und für das neutrale und saure Medium besonders ethoxylierte Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 30, Alkylrest C<sub>8</sub> – C<sub>10</sub>) 10 und/oder ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad 5 bis 50, Alkylrest C<sub>8</sub> – C<sub>23</sub>) sowie ethoxylierte Alkylphenole die zusätzlich sulfatiert sind (EO-Grad 5 bis 50, Alkylrest C<sub>8</sub> – C<sub>10</sub>) genannt.

15 Über seine Anwendung zur Durchführung einer Hauptpolymerisation hinaus ist das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren in vorteilhafter Weise geeignet, um als Nachpolymerisationsverfahren in sauren oder alkalischen wäßrigen Polymermischungen oder -lösungen den Restgehalt an olefinisch ungesättigten Monomeren zu reduzieren. Unerwünschte Restmengen an Monomeren treten häufig auf, da es meist unwirtschaftlich ist, unter Aufrechterhaltung der eigentlichen Polymerisationsbedingungen einen vollständigen Umsatz der Hauptpolymerisation anzustreben.

20 Durch Zugabe geringer Mengen eines erfindungsgemäßen Gesamtredoxinitiatorsystems, bezogen auf die Gesamtmenge der olefinisch ungesättigten Restmonomeren im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.%, können diese Restmonomeren auch bei tiefen Temperaturen, z.B. im Lagertank, in effektiver Weise zur Nachpolymerisation angeregt und damit reduziert werden, ohne daß die Wirtschaftlichkeit des Hauptpolymerisationsverfahrens oder die Produktqualität wesentlich beeinträchtigt werden. Letzteres trifft insbesondere dann zu, wenn entsprechend 25 functionalisierte Restmonomere wie Acrylsäure und Maleinsäure oder nach der Hauptpolymerisation noch vorhandene Regler wie tert.-Dodecylmercaptan die Funktion des Reduktionsmittels übernehmen können. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Nachpolymerisation in wäßrigen Kunststoffdispersionen, deren pH-Wert bevorzugt 1 bis 12 beträgt, eingesetzt.

#### Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele V1 bis V6

30 Die Geschwindigkeit der radikalischen Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in Abhängigkeit vom verwendeten Initiatorsystem

35 In einer Lösung von 4 g des Na-Salzes der n-Dodecylsulfonsäure und 0,04 g des Na-Salzes der Ethyldiamintetraessigsäure in 750 g Wasser wurden 200 g Vinylacetat emulgiert und anschließend auf die Polymerisationsstemperatur von 40°C erhitzt sowie nach Zugabe der in Tabelle 1 aufgeführten Initiatorsysteme unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) polymerisiert.

40 Die Zugabe des Reduktionsmittels, der Salze und des Oxidationsmittels erfolgte in dieser Reihenfolge voneinander getrennt, jeweils in 10 g Wasser gelöst. Nach beendeter Zugabe des Reduktionsmittels wurde der pH-Wert des Polymerisationsmediums durch Zugabe geringer Mengen Schwefelsäure stets auf pH 3 eingestellt. Die nach 0,5 sowie 1 h erreichten Umsätze sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

45	Initiatorsysteme										
		1	V1	V2	2	V3	V4	3	V5	V6	
<b>Zusammensetzung [g]</b>											
50	tert.-Butylhydroperoxid	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Na-Salz der Hydroxy-methansulfinsäure	0,2	0,2	0,2	–	–	–	–	–	–	–
	Glyoxal	–	–	–	0,2	0,2	0,2	–	–	–	–
55	Ascorbinsäure	–	–	–	–	–	–	0,2	0,2	0,2	0,2
	FeSO <sub>4</sub>	0,001	0,002	–	0,001	0,002	–	0,001	0,002	–	–
	VOSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	0,001	–	0,002	0,001	–	0,002	0,001	–	0,002	–
<b>Umsatz [%]</b>											
60	0,5 h	95	25	0,5	56	0,1	36	> 99	88	45	
	1 h	> 99	30	0,75	87	0,2	74	> 99,5	97	78	

#### Beispiel 4

Reduktion des Gehaltes an Restmonomeren Ein Monomerengemisch aus

65 30 g n-Butylacrylat  
55 g Ethylhexylacrylat  
13 g Methylmethacrylat und

## 2 g Maleinsäure

wurde in einer Lösung von 0,5 g Na-Salz der n-Dodecylsulfonsäure in 100 g Wasser emulgiert und nach getrennter Zufuhr von 0,6 g Natriumperoxidisulfat und 0,1 g tert.-Dodecylmercaptan bei 80°C bis zu einem Umsatz von 99,5% 3 h polymerisiert. Anschließend wurde die einen pH-Wert von 4 aufweisende Dispersion auf 25°C abgekühlt. Danach wurden voneinander getrennt und jeweils in 1 g Wasser gelöst 0,0005 g VO-  
SO<sub>4</sub>-5 H<sub>2</sub>O, 0,0005 g FeSO<sub>4</sub>, 0,05 g Na-Salz der Hydroxymethansulfinsäure, 0,05 g tert.-Butylhydroperoxid und 0,001 g des Na-Salzes der Ethylen diamintetraessigsäure zugegeben.

Später wurden gaschromatographisch folgende Restmonomerengehalte, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, bestimmt:

n-Butylacrylat	< 20 ppm
Ethylhexylacrylat	< 30 ppm
Methylmethacrylat	< 50 ppm

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten aus olefinisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium mit Hilfe eines in diesem Medium löslichen radikalbildenden Redoxinitiatorsystems aus einem Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel sowie einem Eisensalz, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu diesem eisenhaltigen Redoxinitiator system ein entsprechendes Redoxinitiator system verwendet, welches ein Vanadinsalz enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel ein Acylperoxid oder ein Hydroperoxid verwendet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel eine Sulfinsäure, das Alkalimetallsalz einer Sulfinsäure oder Ascorbinsäure verwendet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Eisensalz FeSO<sub>4</sub> und als Vanadinsalz VO<sub>4</sub>-5 H<sub>2</sub>O verwendet wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis Fe : V 100 : 1 bis 1 : 100 beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der 25 pH-Wert des Polymerisationsmediums 1 bis 12 beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation als Emulsionspolymerisation durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Absenkung des Gehaltes an olefinisch ungesättigten Restmonomeren in wäßrigen Polymermischungen oder -lösungen mit Hilfe eines in diesen Mischungen oder Lösungen löslichen radikalbildenden Redoxinitiatorsystems aus einem Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel sowie einem Eisensalz, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu diesem eisenhaltigen Redoxinitiator system ein entsprechendes Redoxinitiator system verwendet, welches ein Vanadinsalz enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —